

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08283556 A**

(43) Date of publication of application: **29.10.96**

(51) Int. Cl

C08L 67/03
C08K 5/00
C08L 67/00

(21) Application number: **07087143**

(22) Date of filing: **12.04.95**

(71) Applicant: **SUMITOMO CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **KOBAYASHI TADAYASU**
OTA MASARU
NOMURA HIDEO

**(54) LIQUID-CRYSTALLINE POLYESTER RESIN
MIXTURE AND METHOD FOR MOLDING SAME**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a liq.-crystalline polyester resin mixture which can be stably plasticized in molding, can be stably molded, and gives a molded item excellent in mechanical properties and thermal stability and obtain a method for molding the same.

CONSTITUTION: The mixture is prepd. by mixing 100

pts.wt. liq.-crystalline polyester resin compsn. prepd. from 100 pts.wt. liq.-crystalline polyester and 0-150 pts.wt. filler with 0.001-5 pts.wt. fluorocarbon surfactant at a temp. lower than the flow temp. of the resin. The flow temp. is defined as a temp. at which the melt viscosity of the resin is 48,000P when the resin is heated at a temp. rise rate of 4°C/min and extruded through a nozzle having an inner diameter of 1mm and a length of 10mm under a load of 100kgf/cm².

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-283556

(43) 公開日 平成8年(1996)10月29日

(51) Int.Cl.⁸

C 08 L 67/03

C 08 K 5/00

C 08 L 67/00

識別記号

K J T

庁内整理番号

F I

C 08 L 67/03

C 08 K 5/00

C 08 L 67/00

技術表示箇所

K J T

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平7-87143

(22) 出願日

平成7年(1995)4月12日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 小林 忠康

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72) 発明者 太田 勝

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72) 発明者 野村 秀夫

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 液晶ポリエステル樹脂混合物およびそれを用いた成形方法

(57) 【要約】

【目的】成形加工時に樹脂混合物自身が安定的に可塑化され、安定な成形加工を行うことができ、かつ機械物性および熱安定性が優れた成形体を与える液晶ポリエステル樹脂混合物および該液晶ポリエステル樹脂混合物を用いる液晶ポリエステルの成形方法を提供すること。

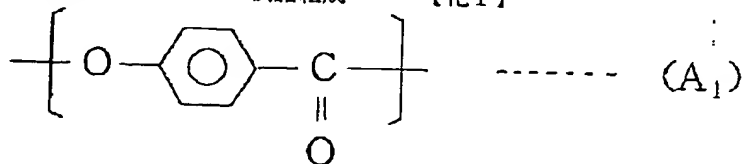
【構成】(1) 液晶ポリエステル100重量部と充填材0~150重量部を主成分とする液晶ポリエステル樹脂組成物100重量部に、フルオロカーボン系界面活性剤0.001~5重量部を、該液晶ポリエステル樹脂組成

物の下記で定義される流動温度未満において混合してなることを特徴とする液晶ポリエステル樹脂混合物。

流動温度：4℃/分の昇温速度で加熱された樹脂を荷重100kgf/cm²のもとで、内径1mm、長さ10mmのノズルから押し出す時に、溶融粘度が48000ポイズを示す温度である。

(2) 液晶ポリエステルが下記の式A₁で表される繰返し構造単位を少なくとも全体の30モル%含むものである(1)記載の液晶ポリエステル樹脂混合物。

【化1】



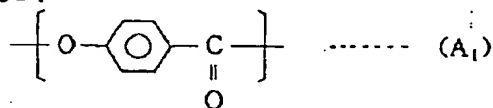
【特許請求の範囲】

【請求項1】 液晶ポリエステル100重量部と充填材0～150重量部を主成分とする液晶ポリエステル樹脂組成物100重量部に、フルオロカーボン系界面活性剤0.001～5重量部を、該液晶ポリエステル樹脂組成物の下記に定義される流動温度未満において混合してなることを特徴とする液晶ポリエステル樹脂混合物。

流動温度：4℃/分の昇温速度で加熱された樹脂を荷重100kgf/cm²のもとで、内径1mm、長さ10mmのノズルから押し出す時に、溶融粘度が48000ポイズを示す温度である。

【請求項2】 液晶ポリエステルが下記の式A₁で表される繰り返し構造単位を少なくとも全体の30モル%含むものである請求項1記載の液晶ポリエステル樹脂混合物。

【化1】



【請求項3】 請求項1または2記載の液晶ポリエステル樹脂混合物を用いることを特徴とする液晶ポリエステルの成形方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、成形加工時に液晶ポリエステルが安定的に可塑化され、安定な成形加工を行うことができ、かつ機械物性および熱安定性が優れた成形体を与える液晶ポリエステル樹脂混合物および該液晶ポリエステル樹脂混合物を用いる液晶ポリエステルの成形方法に関する。

【0002】

【従来技術】 液晶ポリエステルは、分子が剛直なため溶融状態でも絡み合いを起こさず液晶状態を有するポリドメインを形成し、低い剪断速度により分子鎖が流れ方向に著しく配向する挙動を示し、一般に溶融液晶型（サーモトロピック液晶）ポリマーと呼ばれている。液晶ポリエステルは、この特異的な挙動のため溶融流動性が極めて優れ、構造によっては300℃以上の耐熱変形性を有し、電子部品をはじめ、OA、AV部品、耐熱食器等の用途の成形体に用いられている。

【0003】 これらの成形体を得る成形方法としては、射出成形、押出成形等のスクリーンを利用した押出機を用いることが一般的である。この際、液晶ポリエステルは、しばしばその可塑化工程における不安定性が問題とされることがあった。すなわち、可塑化時間が一定せず不安定になり、射出成形においては、冷却時間内に可塑化が終了しない場合が生じ、一定サイクルでの成形が行えず、生産性の低下と同時に成形品の品質にも悪影響が生じることがあった。

【0004】 液晶ポリエステルの可塑化時間が不安定になる理由は明かではないが、原因の一つとして、液晶ポリエステル自身の溶融粘度の剪断速度、温度に対する依存性が高いこと、そのため液晶ポリエステルの粒子表面のみが選択的に可塑化して、その融着が生じ易いことが挙げられる。

【0005】 このような現象を抑制する手段として、特開平5-125259号公報には、サーモトロピック液晶ポリマーに対し、高級脂肪酸金属塩および高級脂肪酸を配合してなる組成物を用いることが開示されている。また、特開平5-125258号公報には、サーモトロピック液晶ポリマー粒子と高級脂肪酸金属塩からなる粒子混合物を用いることにより可塑化が安定して行えることが開示されている。

【0006】 しかし、いずれの場合も耐熱性の高い液晶ポリマーに対して高温下で分解を伴う高級脂肪酸もしくはその金属塩を併用するため、液晶ポリマーの成形品を得るにあたり、成形機内でのガスの発生が多くなるので安定な成形作業が行い難くなり、かつ、得られた成形品の熱安定性が低下することが懸念されるので、より高度な実用性を目的とするには必ずしも十分なものではない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、以上の問題点を解決して、成形加工時に樹脂混合物自身が安定的に可塑化され、安定な成形加工を行うことができ、かつ機械物性および熱安定性が優れた成形体を与える液晶ポリエステル樹脂混合物および該液晶ポリエステル樹脂混合物を用いる液晶ポリエステルの成形方法を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記問題点を解決するために鋭意検討した結果、液晶ポリエステルまたは液晶ポリエステルと充填材を主成分とする液晶ポリエステル樹脂組成物に、フルオロカーボン系界面活性剤を特定量配合することにより上記目的を達成される液晶ポリエステル樹脂混合物を得、該混合物を用いることにより成形加工時に安定的に液晶ポリエステルの可塑化できることを見出し本発明に至った。

【0009】 すなわち、本発明は以下に示す発明である。

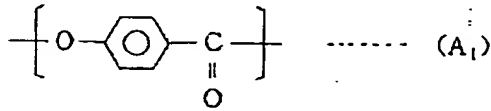
(1) 液晶ポリエステル100重量部と充填材0～150重量部を主成分とする液晶ポリエステル樹脂組成物100重量部に、フルオロカーボン系界面活性剤0.001～5重量部を、該液晶ポリエステル樹脂組成物の下記に定義される流動温度未満において混合してなることを特徴とする液晶ポリエステル樹脂混合物。流動温度：4℃/分の昇温速度で加熱された樹脂を荷重100kgf/cm²のもとで、内径1mm、長さ10mmのノズルから押し出す時に、溶融粘度が48000ポイズを示す

温度である。

(2) 液晶ポリエステルが下記の式A₁で表される繰り返し構造単位を少なくとも全体の30モル%含むものである(1)記載の液晶ポリエステル樹脂混合物。

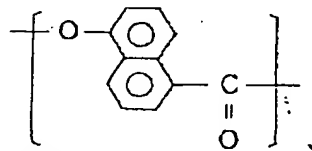
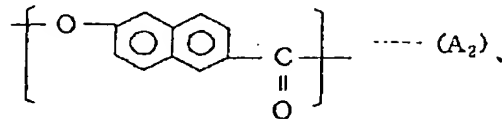
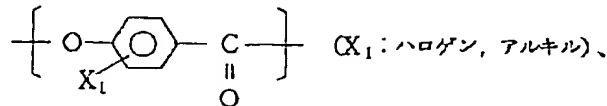
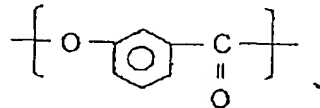
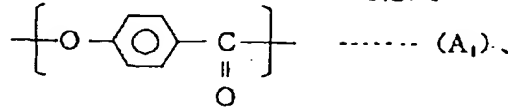
【0010】

【化2】



(3) (1) または (2) 記載の液晶ポリエステル樹脂混合物を用いることを特徴とする液晶ポリエステルの成形方法。

【0011】本発明で使用される液晶ポリエステルは、サーモトロピック液晶ポリマーと呼ばれるポリエステルであり、(1) 芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールと芳香族ヒドロキシカルボン酸との組み合わせから誘導さ*



芳香族ジカルボン酸に由来する繰り返し構造単位：

40 ※ 【化4】

【0014】

※

*れるもの、(2) 異種の芳香族ヒドロキシカルボン酸から誘導されるもの、(3) 芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールとの組み合わせから誘導されるもの、(4) ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルに芳香族ヒドロキシカルボン酸を反応させたもの、等が挙げられ、400℃以下の温度で異方性溶融体を形成するものである。なお、これらの芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオールおよび芳香族ヒドロキシカルボン酸の代わりに、それらのエステル形成性誘導体を使用されることもある。

10

【0012】該液晶ポリエステルの繰り返し構造単位としては下記のを例示することができるが、これらに限定されるものではない。

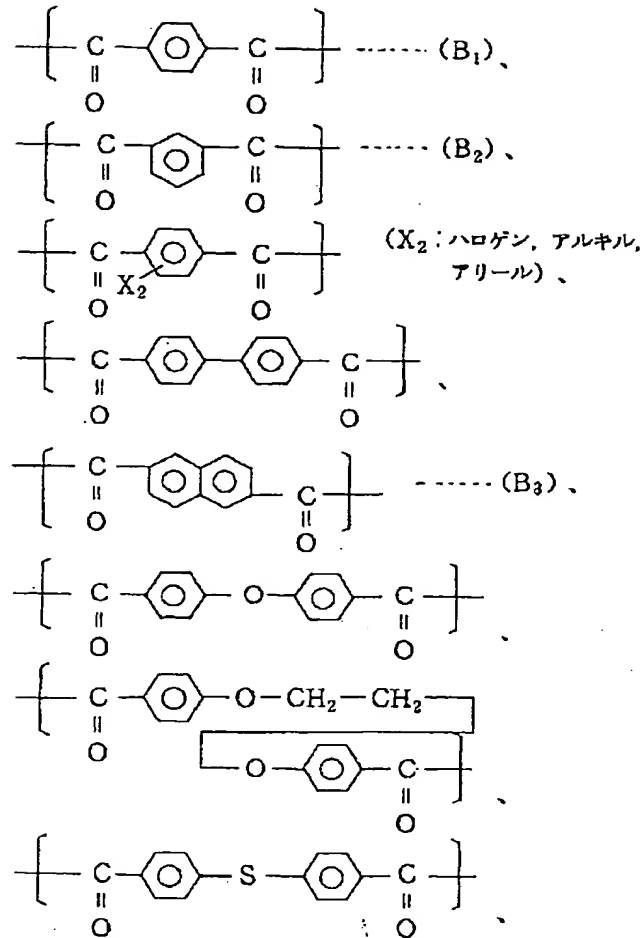
芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する繰り返し構造単位：

【0013】

【化3】

5

6

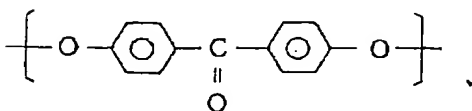
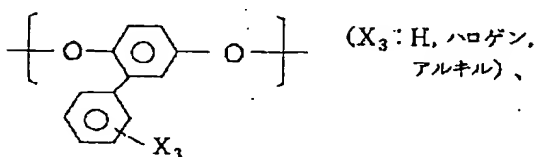
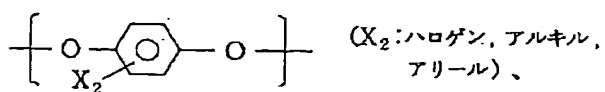
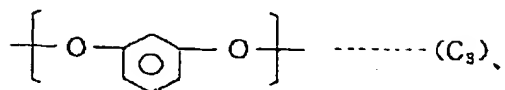
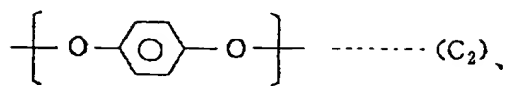
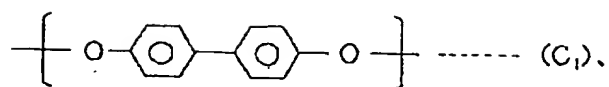


芳香族ジオールに由来する繰返し構造単位:
【0015】

*【化5】

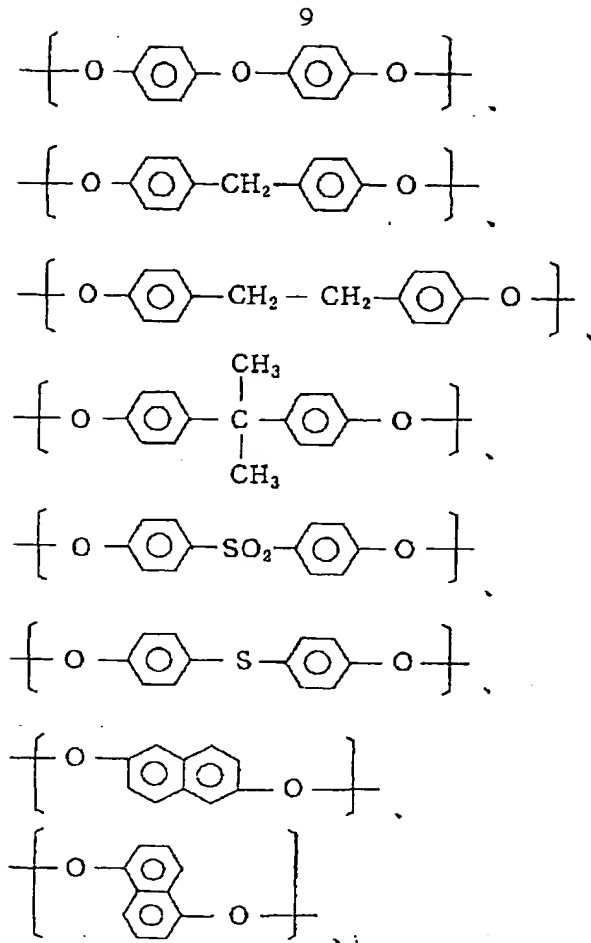
*30

7



【0016】

【化6】



【0017】耐熱性、機械的特性、加工性のバランスから特に好ましい液晶ポリエステルは、前記式A₁で表される繰り返し構造単位を少なくとも30モル%含むものである。

【0018】具体的には繰り返し構造単位の組み合わせが下記(a)～(f)のものが好ましい。

(a) : (A₁)、(B₁)または(B₁)と(B₂)の混合物、(C₁)。

(b) : (A₁)、(A₂)。

(c) : (a)の構造単位の組み合わせのものにおいて、A₁の一部をA₂で置きかえたもの。

(d) : (a)の構造単位の組み合わせのものにおいて、B₁の一部をB₃で置きかえたもの。

(e) : (a)の構造単位の組み合わせのものにおいて、C₁の一部をC₃で置きかえたもの。

(f) : (b)の構造単位の組み合わせたものにB₁とC₁の構造単位を加えたもの。

基本的な構造となる(a)、(b)の液晶ポリエステルについては、それぞれ、例えば特公昭47-47870号公報、特公昭63-3888号公報等に記載されている。

【0019】本発明においては液晶ポリエステルに必要

10

20

30

40

50

に応じて充填材を添加する。充填材を添加する場合は、液晶ポリエステル100重量部に対して充填材を150重量部以下、好ましくは液晶ポリエステル100重量部に対して充填材を20～100重量部添加する。充填材の配合割合が150重量部よりも多い場合は、組成物の熔融粘度が高くなり、造粒性および成形性が低下し、該液晶ポリエステル樹脂組成物にフルオロカーボン系界面活性剤を加えても、成形加工時の可塑化を安定化する効果は小さくなる。本発明に用いられる液晶ポリエステル樹脂組成物は、ペレット等の粒子形状あるいはチップ状であることが一般的である。好ましい液晶ポリエステル樹脂組成物の形状は、平均粒径1mm以上、10mm以下の円柱または球状である。平均粒径が1mmより小さい場合には、成形加工時にスクリーンで樹脂を可塑化する際にガスを巻き込み易くなり、得られた製品の表面状態が悪くなるため好ましくない。また、平均粒径が10mmより大きい場合には、成形加工時の可塑化が困難となり、スクリーンの回転トルクも向上するために好ましくない。液晶ポリエステル樹脂組成物の粒子またはチップを得るための手段は特に限定されないが、液晶ポリエステルおよび充填材、必要に応じて離型改良剤、熱安定剤類、着色材等をヘンシェルミキサー、タンブラー等を用いて混合した後、押出機を用いて熔融混練を行ない、ダイスの穴から押し出された熔融樹脂を回転刃により粒子状に切断する方法、あるいは、ダイスの穴から押し出された樹脂のストランドを冷却固化後に回転刃で粒子状に切断する方法が一般的である。また、重合された液晶ポリエステルの反応器の下流に押出機を直結して、液晶ポリエステル粒子あるいはチップを得ることも可能である。

【0020】本発明で用いられる充填材とは、ガラス繊維、シリカアルミナ繊維、ウォラストナイト、炭素繊維、チタン酸カリウムウィスカー、ホウ酸アルミニウムウィスカー、酸化チタンウィスカー等の繊維状あるいは針状の補強材；炭酸カルシウム、ドロマイト、タルク、マイカ、クレイ、ガラスビーズなどの無機充填材等が挙げられ、その一種または二種以上を用いることができる。

【0021】本発明で用いられるフルオロカーボン系界面活性剤は、フルオロカーボン基を基本骨格とし、これに親水基を付与させたものが一般的である。一般には、炭素数が6～10で直鎖状あるいは分岐状のパーフルオロアルキル基(C_nF_{2n+1})を疎水性骨格とし、親水基としてスルホン酸塩、カルボン酸塩、アンモニウム塩、アミノスルホン酸塩などが用いられる。

【0022】また、フルオロカーボン系界面活性剤としては、80メッシュパスの粒径のものが好ましく、市販品の例としては、パーフルオロアルキルスルホン酸のカリウム塩である商品名フロラードFC-95、FC-93(3M社製)、メガファックF-110(大日本イン

キ化学工業(株)製)、トリフルオロメタンスルホン酸のリチウム塩であるフロラードFC-124(3M社製)、高度に分岐したパーフルオロカーボンのスルホン酸塩である商品名フタージェント100、110(ネオス社製)などが挙げられる。

【0023】本発明の液晶ポリエステル樹脂混合物において、フルオロカーボン系界面活性剤の配合割合は液晶ポリエステル100重量部、または液晶ポリエステルおよび充填材の合計100重量部に對し、0.001~5重量部であり、特に好ましい配合割合は0.003~3重量部である。フルオロカーボン系界面活性剤の配合割合が5重量部よりも多い場合は、成形加工時に可塑化時間が長くなるとともに、ショット毎の可塑化時間のバラツキが大きくなるため、結果として成形品が着色し、その機械強度に低下が生じるとともに成形品からの発生ガス量が増加するため好ましくない。また、フルオロカーボン系界面活性剤の配合割合が0.001重量部未満の場合も、目的とする成形加工時の可塑化の安定化効果が不十分となり好ましくない。

【0024】本発明の液晶ポリエステル樹脂混合物において、高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、リン化合物、フッ素樹脂粉末等の外部滑剤効果を有するものをフルオロカーボン系界面活性剤とともに液晶ポリエステル樹脂組成物に対して混合することも可能である。

【0025】なお、本発明で用いられる液晶ポリエステル樹脂組成物または本発明の液晶ポリエステル樹脂混合物に対して、本発明の目的を損なわない範囲で染料、顔料などの着色剤；酸化防止剤；熱安定剤；紫外線吸収剤；帯電防止剤；界面活性剤などの通常の添加剤を1種以上添加することができる。また、少量の熱可塑性樹脂、例えば、ポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテルおよびその変性物、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド等や、少量の熱硬化性樹脂、例えば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂等の、一種または二種以上を添加することもできる。

【0026】本発明の液晶ポリエステル樹脂混合物は、液晶ポリエステルまたは液晶ポリエステルと充填材を主成分とする液晶ポリエステル樹脂組成物と、フルオロカーボン系界面活性剤を該液晶ポリエステルの流動温度未満で混合する限りは、その配合手段は特に限定されない。例えば、液晶ポリエステル樹脂組成物の粒子およびフルオロカーボン系界面活性剤の粉末または粒子を固体状態のまま室温あるいは加温雰囲気中、ヘンシェルミキサー、タンブラー等を用いて混合して得ることができる。

【0027】

【実施例】以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例

中の各種物性の測定および試験は次の方法で行った。

(1)射出成形時の計量性：連続50ショットの平均計量時間、およびその標準偏差を算出した。

(2)引張物性：ASTM4号引張ダンベルを成形し、ASTM D638に準拠して測定した。

【0028】(3)成形品から発生する低沸点ガスの相対量：JIS1(1/2)号ダンベル(厚み0.8mm)を成形し、得られた成形品を長さ5mm、幅5mm、厚み0.8mmのチップに切削した。このチップ4gを精秤し、蒸留水で洗浄後、真空乾燥した25ccのバイアル瓶に入れ、ポリテトラフルオロエチレンからなるバックングでシール後、120℃に設定した熱風乾燥機の中で20時間加熱し、成形品からガスを発生させた。このバイアル瓶を、(株)島津製作所製ヘッドスペースガスクロマトグラフ(GC-15A/HSS-3A)に装着し120℃に保ちながら、充填材としてDB-WAX(J&WSCIENTIFIC社製)を用いた15m長のカラムに注入し、注入と同時にカラム温度を80℃から2℃/分で昇温させ、保持時間25分までのガスの総量をディテクターで検出した。ディテクターとしてはFID型を用い、キャリアガスにはヘリウムを用いた。

【0029】このガスの相対量は、各種ガスの総面積で表示され、この値で成形品から発生するガスの相対量を比較した。バイアル瓶にサンプルを入れなかった場合、すなわち空瓶での測定値は3000であり、この値が大きいほど成形品からの低沸点ガスの発生が多いことを表す。また、保持時間25分までに検出されるガスは、ガスクロマトグラフィー質量分析から、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、酢酸、フェノール類等であることを確認した。

【0030】実施例1~4、比較例1~3

繰返し構造単位が前記のA₁、B₁、B₂、C₁からなり、A₁:B₁:B₂:C₁のモル比が60:15:5:20であり前記の方法で求めた流動温度が323℃である液晶ポリエステルとミルドガラスファイバー(セントラル硝子(株)製EFH75-01)を表1に示す組成でヘンシェルミキサーで混合後、二軸押出機(池貝鉄工(株)製PCM-30型)を用いて、シリンダー温度340℃で造粒し、液晶ポリエステル樹脂組成物を得た。得られた液晶ポリエステル樹脂組成物は、いずれのものも平均粒径2mm、長さ2.5mmの円柱状であった。得られた液晶ポリエステル樹脂組成物は、パーフルオロアルキルスルホン酸のカリウム塩であるフロラードFC-95(3M製)とともに表1に示す割合でタンブラーを用いて室温で混合し、液晶ポリエステル樹脂混合物を得た。

【0031】これらの液晶ポリエステル樹脂混合物を120℃で3時間乾燥後、射出成形機(日精樹脂工業(株)製PS40E5ASE)を用いて、シリンダー温

度350℃、金型温度130℃でJIS1(1/2)号ダンベルを成形し、連続50ショットの計量時間を測定し、その安定性を評価した。また、得られたダンベル片から引張物性、発生ガス量を測定した。同様にフルオロカーボン系界面活性剤を含まない液晶ポリエステル樹脂組成物(比較例1)について、計量時間の安定性、引張物性、発生ガス量を測定した。結果を表1に示す。

【0032】リン化合物を液晶ポリエステル樹脂組成物と混合したもの(実施例1~4)は、リン化合物を含まない組成物(比較例1)に比べ、ショット間の計量時間の変動が少なく、計量時間自身も短くなり、安定的に可塑化されているとともに、優れた機械物性を有し、成形品からの発生ガスも低いレベルであることがわかる。また、フルオロカーボン系界面活性剤を液晶ポリエステル樹脂組成物に対し、0.0005重量部混合したもの(比較例2)は、成形加工時に安定的に可塑化する効果が不十分であった。一方、フルオロカーボン系界面活性剤を液晶ポリエステル樹脂組成物に対し25重量部混合したもの(比較例3)は、成形品に変色が見られるとともに引張物性の大幅な低下が見られた。

* 20

*【0033】比較例4

フルオロカーボン系界面活性剤をミルドガラスファイバーとともに予め液晶ポリエステルと混合して二軸押出し機で造粒する以外は、実施例1と同様な方法で実験を行った。結果を表1に示す。フルオロカーボン系界面活性剤を予め液晶ポリエステル樹脂に溶融状態で練り込んだもの(比較例4)は、計量時間の絶対値、ショット間の変動ともに大きく成形加工時の可塑性が不安定であった。

10 【0034】比較例5

フルオロカーボン系界面活性剤の代わりに、2-エチルヘキシルアルキル硫酸エステルナトリウム塩を用いる以外は、実施例1と同様な方法で実験を行った。結果を表1に示す。2-エチルヘキシルアルキル硫酸エステルナトリウム塩を液晶ポリエステル樹脂に混合したもの(比較例5)は、可塑化の安定化効果が不十分であるとともに、成形品からの発生ガス量が極めて多かった。

【0035】

【表1】

	液晶ポリエステル樹脂混合物					計 量 性		引 張 物 性		発生ガス の相対量
	液晶ポリエステル樹脂組成物			タンブラーで混合						
	液晶ポリイソカ (重量部)	ポリイソ(ハ (重量部)	フルオロ-ポリ系 界面活性剤 (重量部)	フルオロ-ポリ系 界面活性剤 (重量部)	フルオロ-ポリ系 界面活性剤 (重量部)	平均計量 時間(秒)	標準偏差 (秒)	強 度 (kg/ cm ²)	弾性率 (kg/ cm ²)	
実施例 1	80	40	—	0.005	—	7.2	0.8	1520	143000	54000
実施例 2	80	40	—	0.01	—	5.6	0.5	1530	142000	53000
実施例 3	80	40	—	0.03	—	6.0	0.2	1510	141000	54000
実施例 4	80	40	—	0.05	—	6.1	0.2	1520	142000	53000
比較例 1	80	40	—	—	—	16.9	11.3	1530	141000	53000
比較例 2	80	40	—	0.0005	—	15.0	8.5	1530	140000	52000
比較例 3	80	40	—	10	—	31.0	18.6	1190	106000	95000
比較例 4	80	40	0.03	—	—	15.9	10.7	1520	138000	55000
比較例 5	80	40	—	—	0.03	20.5	11.9	1480	138000	86000

【0036】

【発明の効果】本発明の液晶ポリエステル樹脂混合物は、成形加工時に液晶ポリエステルが安定的に可塑化され、安定な成形加工を行うことができ、かつ機械物性および熱安定性が優れた成形体を与える液晶ポリエステル※

40※樹脂混合物である。該液晶ポリエステル樹脂混合物を用いる液晶ポリエステルの成形方法は射出成形、押出成形等のスクリーンを利用した押出機を用いて行う成形において有用である。